

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PRODUCTION OF POLYOLEFIN-COATED METALLIC SHEET

Patent number: JP63150330
Publication date: 1988-06-23
Inventor: MORI KOJI; others: 03
Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD
Classification:
- **international:** C08J5/12; B32B15/08; C09J5/00
- **european:**
Application number: JP19860297353 19861213
Priority number(s):

Abstract of JP63150330

PURPOSE:To facilitate the formation of the title stable metallic sheet by bonding both members with an excellent adhesive strength, by laminating a polyolefin film having a metallic surface through acrylic acid or its mixture with a radiation-curable monomer and irradiating the assemblage with a radiation.
CONSTITUTION:A monomer (B) comprising acrylic acid (a) or a mixture of component (a) with at least one monomer (b) selected from among a monomer containing an acryloyl group, a monomer of mol.wt. ≥ 500 , having at least two methacryloyl groups, and a monomer having at least three methacryloyl groups is applied to a metallic sheet (A) (e.g., stainless steel sheet or Al sheet) which is optionally pretreated, and a polyolefin film (C) of PE, PP or the like is laminated with this film. This laminate is irradiated with a radiation such as electron beams, gamma-rays or the like from the side of component C to bond components A and C together by graft polymerization of component B.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-150330

⑨ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)6月23日
 C 08 J 5/12 CES 8720-4F
 B 32 B 15/08 103 2121-4F
 C 09 J 5/00 JGV 8016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン被覆金属板の製造方法

⑯ 特 願 昭61-297353

⑰ 出 願 昭61(1986)12月13日

⑱ 発 明 者 森 浩 治 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

⑲ 発 明 者 山 辺 秀 敏 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

⑳ 発 明 者 友 末 多 賀 夫 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

㉑ 発 明 者 増 原 憲 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

㉒ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 進 藤 浩

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン被覆金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル酸またはアクリル酸と放射線硬化性モノマーとの混合物を介してポリオレフィンフィルムを金属板表面に積層した後、放射線を照射して金属板にポリオレフィンフィルムを接着することを特徴とするポリオレフィン被覆金属板の製造方法。

(2) 放射線硬化性モノマーが(a)アクリロイル基を有するモノマー、(b)分子量が500以上で、かつノタクリロイル基を2個有するモノマー、(c)ノタクリロイル基を3個以上有するモノマーのうちの1種または2種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属板とポリオレフィンとの接着に放

射線硬化性モノマーを用いて、ポリオレフィン被覆金属板を製造する方法に関する。

(従来技術)

従来ポリオレフィン被覆金属板を連続的に製造する場合は、主にポリオレフィンおよびこれに不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合した変性ポリオレフィンをポリオレフィンの融点以上に予熱した金属板表面に同時に押出して被覆熱融着させ、しかる後にさらに後加熱を施して接着力を高める熱融着法により行なわれている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この方法は金属板の予熱温度、樹脂温度、被覆後の後加熱温度などを厳格に管理しないと接着力が製造中変動するため、製造に高度の技術を必要とするものであった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはこの問題を解決するために鋭意検討した結果、ポリオレフィンとしてフィルムを用い、このフィルムを放射線硬化性モノマーを介して金属板表面に積層して、放射線照射によりモノ

マーを重合させて、接着力が一定のポリオレフィン被覆金属板を容易に製造できるようにした。

すなわち本発明はアクリル酸またはアクリル酸と放射線硬化性モノマーとの混合物を介してポリオレフィンフィルムを金属板表面に積層した後、放射線を照射して金属板にポリオレフィンフィルムを接着することによりポリオレフィン被覆金属板を製造するのである。

本発明で金属板とポリオレフィンフィルムとの接着にアクリル酸またはアクリル酸と放射線硬化性モノマーとの混合物を使用するのは、放射線で硬化させる際アクリル酸のカルボキシル基が金属板面に配向した状態でアクリル酸や放射線硬化性モノマーの放射線反応基がフィルムに高頻度でグラフト重合するため、一定の大きな接着強度が得られるからである。

またモノマーに少なくともアクリル酸を用いるのは、金属板面に対する接着力は極性基のうちカルボキシル基が最も大きいためである。アクリル酸の代わりにヒドロキシル基、アミド基、グリシ

ルジノタクリレート($n > 7$)などが、さらに(c)の場合はトリノタロールプロバントリノタクリレートがある。

モノマーを重合硬化させる放射線としては、電子線、 γ 線などポリオレフィンフィルムを透過して、モノマーを高頻度でグラフト重合させ得るものを使用する。

このモノマーによる接着法によれば、金属板が冷延鋼板、各種めっき鋼板、ステンレス鋼板などの鋼板であっても、またアルミニウム板や銅板などの非鉄金属板などであっても接着できる。さらにポリオレフィンフィルムの種類も限定されない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、4-ノルボルペンテン-1の重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、EPDMなどの単体であっても、これらの2種以上のブレンド体であっても接着できる。さらに補助添加剤として、慣用的な酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤を含有していても接着可能で

シル基等の極性基を有するモノマーを用いても充分なる接着力は得られない。

またこのアクリル酸に混合する放射線硬化性モノマーとしては、例えば(a)アクリロイル基を有するモノマー、(b)分子量が500以上で、かつノタクリロイル基を2個有するモノマー、(c)ノタクリロイル基を3個以上有するモノマーなど放射線反応基としてアクリロイル基を有するものが好ましい。これら以外のモノマーはいずれも放射線硬化性が低いので、モノマー相互の凝集力が充分でなく、接着層自体の強度が弱く、接着力が一般に弱い。これらの(a)-(c)に属するモノマーを挙げれば、(a)の場合、ノタルアクリレート、エナルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエナルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクリルアミドなどが、また(b)の場合、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコー

ある。

なお金属板は接着前に前処理を施すのが好ましい。この前処理は金属板の種類に応じて機械的研摩、リン酸塩処理、クロメート処理、酸洗、アルカリ処理など適宜施せばよい。

(実施例)

板厚が0.4mmであるSUS304ステンレス鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量60g/m²)、溶融アルミニウムめっき鋼板(めっき付着量60g/m²)および板厚が0.1mmであるサンドブラスト処理したアルミニウム板をトリクロロエチレンで1時間還元脱脂して、表1に示すモノマーまたはモノマー混合物を#5のパーコーターを用いて塗布した後、その上に低密度ポリエチレンフィルム(膜厚100μm)または高密度ポリエチレンフィルム(膜厚50μm)を積層した。

引続いてこの積層体に電子線を加速電圧200 KeV、電流20mA、線量5 Mradなる照射条件でフィルム側から電子線を照射して、モノマーまたはモノマー混合物を重合硬化させ、接着した。

表1に金属板、モノマーまたはモノマー混合物およびフィルムの種類による剥離強度を示す。なお金属箔の剥離強度は20mm幅の試料の一端を切り開いて、その切り開いた各金属箔を水平方向反対側に50mm/minの速度で引いて剥離させるのに要する力を測定した。

表 1

区 分		金属板	フィルム	モノマーまたはモノマー混合物	剥離強度(Kg/20mm)
実 施 例	1	A	L	A A c	フィルム破断
	2	A	H	A A c	フィルム破断
	3	B	L	A A c	フィルム破断
	4	C	L	A A c	フィルム破断
	5	B	L	A A c(70wt%)/A A n(30wt%)	3.2
	6	B	L	A A c(80wt%)/H E A(20wt%)	2.9
	7	B	L	A A c(80wt%)/E A(20wt%)	2.4
	8	D	L	A A c	3.1
比 較 例	1	B	L	H E A	0.3
	2	B	L	A A n(50wt%)/H E A(50wt%)	0.6
	3	B	L	A A c(70wt%)/M A A c(30wt%)	未硬化
	4	B	L	A A c(70wt%)/H E M A(30wt%)	未硬化

(注1) 金属板の種類

A:SUS304ステンレス鋼板、B:溶融亜鉛めっき鋼板

C:溶融アルミニウムめっき鋼板、D:サンドブラスト処理したアルミニウム板

(注2) フィルムの種類

L:低密度ポリエチレンフィルム、H:高密度ポリエチレンフィルム

(注3) モノマーまたはモノマー混合物の種類

AAc:アクリル酸、AAm:アクリルアミド、HEA:アクリル酸-2-ヒドロキシエチル

EA:アクリル酸エチル、MAAc:メタクリル酸、

HEMA:メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル

表1よりモノマーとしてアクリル酸またはアクリル酸と放射線硬化性モノマーとの混合物を用いたもの(実施例1~8)は接着力が大きい。これに対してアクリル酸が配合されていないもの(比較例1、2)や放射線で硬化しにくいモノマー(メタクリル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)を配合したもの(比較例3、4)は接着力が極めて弱かったり、硬化しなかったりして、実用的な接着力が得られない。

(効果)

以上のごとく、本発明は金属板とポリオレフィンフィルムとを放射線照射により硬化するモノマーを使用して行うので、接着力は製造中常に一定しており、安定したポリオレフィン被覆金属板を製造することができる。

特許出願人

日新製鋼株式会社

代理人

進 藤 満